

POLYANILINE COATING COMPOSITION**Publication number:** JP2002356654**Publication date:** 2002-12-13**Inventor:** KELLY MICHAEL DEWAYNE; MADLE THOMAS
GLENN; VAN RHEENEN PAUL RALPH**Applicant:** ROHM & HAAS**Classification:****- international:** C09D201/00; C08F257/02; C08F265/00; C08F265/04;
C08F267/00; C08F273/00; C08F275/00; C08F291/00;
C08G73/00; C09D7/12; C09D151/00; C09D201/00;
C08F257/00; C08F265/00; C08F267/00; C08F273/00;
C08F275/00; C08F291/00; C08G73/00; C09D7/12;
C09D151/00; (IPC1-7): C09D201/00; C08G73/00;
C09D7/12**- European:** C08F257/02; C08F265/00; C08F265/04; C08F267/00;
C08F273/00; C08F275/00; C08F291/00; C09D151/00B**Application number:** JP20020141888 20020516**Priority number(s):** US20010291385P 20010516**Also published as:**

EP1258513 (A2)

EP1258513 (A3)

CN1249183C ((

Report a data error he**Abstract of JP2002356654**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyaniline polymer-containing polyaniline particle used in a coating composition that is suitable to prepare a protective coating with corrosion resistance for a metal substrate. **SOLUTION:** The coating composition comprises (a) (i) a strongly acidic group-containing core polymer particle, and (ii) a polyaniline particle which contains a polyaniline polymer adhering to the core polymer particle and has an average particle diameter of 10 μ m or less; and (b) a binder.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-356654
(P2002-356654A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース*(参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	4 J 0 3 8
C 0 8 G 73/00		C 0 8 G 73/00	4 J 0 4 3
C 0 9 D 7/12		C 0 9 D 7/12	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-141888(P2002-141888)
(22) 出願日 平成14年5月16日(2002. 5. 16)
(31) 優先権主張番号 60/291385
(32) 優先日 平成13年5月16日(2001. 5. 16)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590002035
ローム アンド ハース カンパニー
ROHM AND HAAS COMPA
NY
アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル
バニア州 フィラデルフィア, インディペ
ンデンス モール ウェスト 100
(72) 発明者 マイケル・デュウェイン・ケリー
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19454,
ノース・ウェールズ, ストックトン・コー
ト・504
(74) 代理人 100073139
弁理士 千田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアニリンコーティング組成物

(57) 【要約】

【課題】金属基体に耐腐食性を賦与するための保護コーティングを調製するのに適したコーティング組成物として有用なポリアニリンポリマーを含むポリアニリン粒子の提供。

【解決手段】 a) i) 強酸基を含むコアポリマー粒子; および

i i) 前記コアポリマー粒子に付着したポリアニリンポリマーを含む、10 μ m以下の平均粒子直径を有するポリアニリン粒子; および

b) バインダーを含むコーティング組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) i) 強酸基を含むコアポリマー粒子; および
i i) 前記コアポリマー粒子に付着したポリアニリンポリマーを含む、 $10\mu\text{m}$ 以下の平均粒子直径を有するポリアニリン粒子; および
b) バインダーを含むコーティング組成物。
【請求項2】 前記ポリアニリン粒子の重量に基づいて1重量%から15重量%の分散剤をさらに含む請求項1記載のコーティング組成物。
【請求項3】 前記コーティング組成物の重量に基づいて0.5重量%から10重量%の前記ポリアニリン粒子を含む請求項1記載のコーティング組成物。
【請求項4】 前記コアポリマー粒子と前記ポリアニリンポリマーの重量比が、 $10:1\sim 1:2$ の範囲である請求項1記載のコーティング組成物。
【請求項5】 a) i) 強酸基を含むコアポリマー粒子; および
i i) 前記コアポリマー粒子に付着したポリアニリンポリマーを含む、 $10\mu\text{m}$ 以下の平均粒子直径を有するポリアニリン粒子; および
b) バインダーを含むコーティング組成物から調製されるコーティングを有する物品。
【請求項6】 a) 強酸基を含むコアポリマー粒子; および
b) 前記コアポリマー粒子に付着したポリアニリンポリマーを含むポリアニリン粒子であって、 $10\mu\text{m}$ 以下の平均粒子直径を有するポリアニリン粒子。
【請求項7】 前記コアポリマー粒子と前記ポリアニリンポリマーの重量比が、 $10:1\sim 1:2$ の範囲である請求項6記載のポリアニリン粒子。
【請求項8】 コアポリマー粒子がエマルジョンポリマー粒子である請求項6記載のポリアニリン粒子。
【請求項9】 a) $10\mu\text{m}$ 以下の平均粒子直径を有する、強酸基を含むコアポリマー粒子を調製する段階;
b) 前記コアポリマー粒子を、アニリンおよびアニリン誘導体からなる群から選択される少なくとも1種のアニリンモノマーと接触させる段階;
c) 前記アニリンモノマーを前記コアポリマーと複合体形成させる段階; および
d) 前記コアポリマー粒子と複合体形成した前記アニリンモノマーを重合させて、前記ポリアニリン粒子を得る段階を含み、前記ポリアニリン粒子が $10\mu\text{m}$ 以下の粒子直径を有する、ポリアニリン粒子の調製方法。
【請求項10】 前記コアポリマー粒子と前記ポリアニリンポリマーの重量比が $10:1$ から $1:2$ である請求項9記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【0001】本発明はポリアニリン粒子に関する。特に、本発明は、コアポリマー粒子に付着したポリアニ

リンポリマーを含むポリアニリン粒子に関する。ポリアニリン粒子は、金属基体に耐腐食性を賦与するための保護コーティングを調製するのに適したコーティング組成物として有用である。

【0002】スチールは、建造物、たとえば、ビル、橋梁、パイプ、ならびに船舶、自動車およびトラックにおける貯蔵タンクにおいて広く用いられる。スチールを腐蝕から保護するために、電気化学的方法、腐蝕防止剤の施用、およびバリアコーティングの施用をはじめとするさまざまな方法が採用される。1つの方法は、亜鉛などの金属顔料またはクロム酸塩などの半導電性金属酸化物を比較的高体積濃度で含む導電性コーティングを施用することである。しかしながら、重金属を含まないコーティングは、増加する政府の規制にしたがっているのかかるコーティングに対する興味が増大している。

【0003】重金属を含まない導電性コーティングは当該分野において公知である。スチールを保護するのに適した導電性コーティングの一種は、ポリアニリンなどの導電性有機ポリマーを含むコーティングである。日本国特開平2-252733号(オガワら)は、選択された酸基を含む固体ポリマー基体の存在下でアニリンの特異的化学酸化重合により導電性ポリアニリンポリマーを調製する方法を開示している。ポリマー基体の酸基は、ポリアニリンポリマーのドーパント(dopant)として作用する。強酸カチオン交換樹脂も、導電性ポリアニリンポリマーの調製に適したポリマー基体として開示されている。さらに、かかる強酸性カチオン交換樹脂は、イオン交換能または粒子サイズにかかわらず用いることができることが広く開示されている。しかしながら、この特許はこれらの導電性ポリアニリンポリマーを金属基体上に施用すること、または強酸カチオン交換樹脂上に形成されたポリアニリンポリマーをコーティングの成分として使用することを開示していない。

【0004】本発明者らは驚くべきことに、選択されたポリアニリン粒子を含むコーティングが金属基体に対して耐蝕性をもたらすことを見いだした。選択されたポリアニリン粒子は、強酸基を含むコアポリマー粒子の存在下で調製される。さらに、ポリアニリン粒子の平均粒子直径は、金属基体への薄いコーティングの施用を可能にするために臨界範囲内になければならない。許容できる耐蝕性を有するコーティングが、他の形態のポリアニリン、たとえば、p-トルエンスルホン酸でドーパされたポリアニリンで調製されたコーティングよりも、少量で精選されたポリアニリン粒子を用いて調製することができる。ポリアニリンポリマー粒子は典型的には、コーティングの高価な成分であるので、このことにより、金属基体に対して耐蝕性をもたらす低コストのコーティングを調製するのに優れたコーティングが可能になる。

【0005】本発明の第一の態様は、強酸基含むコアポリマー粒子およびコアポリマー粒子に付着したポリアニ

リンポリマーを含むポリアニリン粒子であって、平均粒子直径が $10\mu\text{m}$ 以下であるポリアニリン粒子；およびバインダーを含むコーティング組成物を提供する。

【0006】本発明の第二の態様において、強酸基を含むコアポリマー粒子およびコアポリマー粒子に付着したポリアニリンポリマーを含むポリアニリン粒子であって、 $10\mu\text{m}$ 以下の平均粒子直径を有するポリアニリン粒子；およびバインダーを含むコーティング組成物から調製されたコーティングを有する物品が提供される。

【0007】本発明の第三の態様は、強酸基を含むコアポリマー粒子およびコアポリマー粒子に付着したポリアニリンポリマーを含むポリアニリン粒子であって、 $10\mu\text{m}$ 以下の平均粒子直径を有するポリアニリン粒子を提供する。

【0008】本発明の第四の態様において、強酸基を有する、 $10\mu\text{m}$ 以下の平均粒子直径を有するコアポリマー粒子を調製する段階；該コアポリマー粒子を、アニリンおよびアニリン誘導体から選択される少なくとも1種のアニリンモノマーと接触させる段階；アニリンモノマーをコアポリマー粒子と複合体形成させる段階；およびコアポリマー粒子と複合体形成したアニリンモノマーを重合させて、 $10\mu\text{m}$ 以下の平均粒子直径を有するポリアニリン粒子を得る段階を含む、ポリアニリン粒子を調製する方法が提供される。

【0009】本明細書において使用する場合、「(メタ)アクリレート」なる用語は、アクリレートまたはメタクリレートのいずれかを意味し、「(メタ)アクリル」なる用語は、アクリルまたはメタクリルのいずれかを意味する。

【0010】本発明のコーティング組成物は、ポリアニリン粒子およびバインダーを含む。ポリアニリン粒子は、2つの成分：すなわち、コアポリマー粒子に付着したポリアニリン粒子を含む。ポリアニリン粒子は、コーティング組成物中にポリアニリン粒子を配合し、薄いコーティングの調製を可能にする選択されたサイズを有する。本発明のコーティング組成物から調製されたコーティングは、金属基体に耐蝕性を賦与する。

【0011】本発明のポリアニリン粒子は、選択された範囲内の粒子直径を有するコアポリマー粒子を含む。コアポリマー粒子は、ポリアニリン粒子を形成するためにアニリン粒子を重合するための基体を提供するポリマー粒子である。コアポリマー粒子は、アニリンモノマーと複合体を形成するのに適した強酸基を含む。コアポリマー粒子の強酸基と複合体形成した (complexed) アニリンモノマーを次に重合させて、コアポリマー粒子に付着したポリアニリンポリマーを形成する。さらに、コアポリマー粒子は、ポリアニリン粒子の直径を調整するための選択された粒子直径を有する。

【0012】コアポリマー粒子の酸基は、アニリンモノマーを複合体形成させ、重合させて、 $10\mu\text{m}$ 以下の平

均粒子直径を有するポリアニリン粒子が得られるようにする強酸基である。強酸基は、 pK_a 値により表される酸解離定数が3以下、好ましくは2.5以下、より好ましくは、2.0以下である酸基である。適当な強酸基としては、スルホン酸基、スルホネート基、およびリン酸二水素基が挙げられる。本発明のポリアニリンポリマーは、乾燥コアポリマー粒子1グラムあたり強酸1〜7ミリ当量の範囲、好ましくは乾燥コアポリマー粒子1グラムあたり酸2から6ミリ当量の範囲、より好ましくは乾燥コアポリマー粒子1グラムあたり酸4.5〜5.5ミリ当量の範囲の強酸を含むコアポリマー粒子の存在下で調製することができる。

【0013】 $10\mu\text{m}$ 以下の直径を有するポリアニリン粒子を得るためには、コアポリマー粒子は $10\mu\text{m}$ 以下の直径を有する。コアポリマー粒子は、 10nm 〜 $5\mu\text{m}$ の範囲の直径を有するのが好ましく、 20nm 〜 $2\mu\text{m}$ の範囲の直径を有するのがより好ましく、 50nm 〜 $1\mu\text{m}$ までの範囲の直径を有するのが最も好ましい。本明細書において用いる場合、直径とは、光回折技術により測定された粒子の平均直径を意味する。

【0014】コアポリマー粒子は、少なくとも1種のエチレン性不飽和強酸モノマーおよび少なくとも1種の第二のエチレン性不飽和モノマーの重合により調製することができる。コアポリマー粒子を調製するためのさまざまな重合法が当該分野において知られ、水性重合および非水性重合のどちらも包含する。重合の一方法は、乳化重合であり、これは 10nm 〜 $2\mu\text{m}$ まで、好ましくは、 20nm から $1\mu\text{m}$ までの範囲の平均粒子直径を有するコアポリマー粒子を調製するために用いることができる。もう一つの重合法は、懸濁重合であり、これは $10\mu\text{m}$ 以下の平均粒子直径、好ましくは $1\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の範囲の平均粒子直径を有するコアポリマーの調製に適している。コアポリマー粒子は溶液重合し、続いて溶液型ポリマーをポリマー粒子に変換することによっても調製することができる。

【0015】重合によりコアポリマー粒子を調製するのに適したエチレン性不飽和強酸モノマーとしては、ビニルスルホン酸；スチレンスルホン酸；ビニル硫酸；アリルスルホン酸；およびメタアクリルスルホン酸が挙げられる。適当なエチレン性不飽和強酸モノマーの例としては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-(2-プロペニルオキシ)プロパンスルホン酸、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリレート、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニル硫酸、およびそのアルカリ金属およびアンモニウム塩が挙げられる。エチレン性不飽和強酸モノマーの混合物も用いることができる。他の適当なエチレン性不飽和強酸モノマーとしては、リン酸二水素基およびリン酸基、たとえ

ば、スチレンリン酸、ビニルリン酸、スチレンホスホン酸、ホスホエチル(メタ)アクリレート、およびビニルホスホン酸をはじめとする強酸基を有するモノマーが挙げられる。

【0016】第二のエチレン性不飽和モノマーは、エチレン性不飽和強酸モノマーでないモノマーである。コアポリマー粒子は、重合単位として、スチレン、 α -メチルスチレン、および置換スチレン；塩化ビニル；塩化ビニリデン；ビニルエステル、たとえば酢酸ビニルおよびビニルパーサテート；ジエン、たとえば、ブタジエン；エチレン；プロピレン；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；(メタ)アクリレート、たとえば、(メタ)アクリル酸の C_1-C_{40} アルキルエステル、たとえば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、およびステアリル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、たとえば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよびヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート；環状(メタ)アクリレート、たとえば、シクロヘキシル(メタ)アクリレートおよびイソボルニル(メタ)アクリレート；ならびに(メタ)アクリロニトリルをはじめとする第二のエチレン性不飽和モノマーを含むことができる。用いることができる他の適当な第二のエチレン性不飽和モノマーとしては、分子量を上昇させ、コアポリマー粒子を架橋させるのに有効な少なくとも1種之多エチレン性不飽和モノマーがあげられる。使用することができる多エチレン性不飽和モノマーの例としては、アリル(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、トリビニルベンゼン、およびジビニルナフタレンが挙げられる。

【0017】コアポリマー粒子は、所望により重合単位として、少量のエチレン性不飽和カルボン酸モノマーを含んでもよい。好ましくは、コアポリマー粒子はコアポリマー粒子中の強酸基の当量の20%以下のカルボン酸基を含み、より好ましくは強酸基の10%以下であり、最も好ましくは強酸基の5%以下である。一例において、コアポリマー粒子はカルボン酸基を含まない。適当なエチレン性不飽和カルボン酸モノマーとしては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、およびそのアルカリ金属およびアンモニウム塩が挙げられる。

【0018】一例において、コアポリマー粒子は、米国特許第4380590号に記載されている方法により調製される。この方法において、コアポリマー粒子は、選択された第二のエチレン性不飽和モノマーを乳化重合させ、形成されたポリマー粒子を強酸、たとえば、硫酸で処理することにより調製される。この例において、コアポリマー粒子は、10nmから1.5 μ mの範囲の平均粒子直径を有する架橋したエマルジョンコポリマー粒子である。

【0019】コアポリマー粒子は、強酸基を含むカチオン交換樹脂などの大きなサイズの粒子のサイズを減少させることによって製造することができる。カチオン交換樹脂は、ゲルタイプのカチオン交換樹脂またはマクロレティキュラーなカチオン交換樹脂であることができる。適当なカチオン交換樹脂としては、スルホン酸基を有する架橋スチレンポリマー、たとえば、スチレン、ジビニルベンゼン、およびエチレン性不飽和スルホン酸含有モノマーから調製されたポリマー；および強酸基を含むマクロレティキュラーカチオン交換樹脂が挙げられる。強酸基を含むカチオン交換樹脂は、典型的には懸濁重合により調製され、150 μ m~1.2mmの範囲の粒子直径を有する。大きなサイズの粒子のサイズを減少させるために、ミルでの粉碎などのさまざまな物理的技術を用いることができる。適当なミルは、アトリッシュンミル、液体エネルギーミル、コロイドミル、振動ボールミル(振動エネルギーミル)、ピンミル、ボールミル、ローラーミル、水平メディアミル、および自発的および半自発的ミルが挙げられる。同様に、速度を増加させるためにミルを組み合わせる用いることができる。たとえば、第一のミルは粒子直径を100 μ mより小さくし、第一ミルの粉碎生成物を、粒子の直径を所望に範囲に減少させる第二ミルに導入する。

【0020】好ましい粉碎法は、溶剤または水性媒体中で大きなサイズの粒子の粉碎混合物を調製することである。適当な有機媒体としては、アルコール、たとえば、エタノール、イソプロパノール、およびブタノール；アルカン、たとえば、ヘキサンおよびヘプタン；ミネラルスピリット；芳香族、たとえば、トルエンおよびキシレン；塩素化溶剤、たとえば、トリクロロメタンおよび四塩化炭素；テトラヒドロフラン；ケトン、たとえばアセトン；およびその混合物が挙げられる。分散剤を粉碎混合物に添加してもよい。

【0021】コアポリマー粒子は、連続液体媒体中分散液の形態において提供することができる。適当な液体媒体としては、溶剤、水、またはその混合物が挙げられる。コアポリマー粒子の水性分散液が好ましく、これは1~4の範囲のpHを有することができる。別法として、コアポリマー粒子は乾燥物質として提供することができる。

【0022】ポリアニリンポリマーはアニリンモノマー

から重合される。本明細書において使用する場合、アニリンモノマーは、アニリンまたはアニリン誘導体から選択される。アニリン誘導体は、芳香環上に少なくとも1個の置換基を含むアニリン分子である。アニリン誘導体の例としては、アニリンのアルキル誘導体、たとえば、*o*-メチルアニリン、*m*-メチルアニリン、*o*-エチルアニリン、*m*-エチルアニリン、またはその混合物が挙げられる。本明細書において用いる場合、「ポリアニリンポリマー」なる用語は、重合単位として、1またはそれ以上のアニリンモノマーを含むポリマーを意味する。好ましい一例において、ポリアニリンポリマーはアニリンから重合される。

【0023】ポリアニリン粒子を調製する方法は、コアポリマー粒子をアニリンモノマーと接触させることにより反応混合物を調製することを含む。アニリンモノマーは塩基性であり、コアポリマー粒子の強酸基と酸-塩基複合体または塩を形成する。アニリンモノマーをコアポリマー粒子と複合体形成させるのに必要な時間は、たとえば、反応条件、アニリンモノマーおよびコアポリマー粒子の濃度、ならびに強酸基のアニリンモノマーに対する利用可能性によって変わる。複合体を形成しないアニリンモノマーを最小限に抑えるのに適当な複合体形成時間は5分から24時間の範囲である。好ましくは、アニリンモノマーの重合開始前に少なくとも90%のアニリンモノマーが強酸基と複合体形成し、より好ましくは少なくとも95%、最も好ましくは少なくとも98%のアニリンモノマーが強酸基と複合体形成する。反応混合物のpHは、アニリンモノマーの強酸基との複合体形成を最大にするために、好ましくは4.0以下、より好ましくは3.0以下である。さらに、反応混合物中のアニリンモノマーの量は、当量基準で強酸基の量またはそれ以下である。さらに多量のアニリンを用いることができるが、コアポリマー粒子と複合体形成するアニリンモノマーの量は強酸基の量により制限される。過剰のアニリンモノマーが複合体形成せずに残り、その結果、コアポリマー粒子に付着しないポリアニリンモノマーが形成される。複合体形成されないポリアニリンポリマーの粒子サイズは、コアポリマー粒子により調節されないため、この結果、コーティング組成物において使用するのに適さない大きな直径の粒子が得られる。反応混合物はアニリンモノマー当量と強酸基当量との比が0.5~1であるのが好ましく、より好ましくは0.7から1、最も好ましくは0.9から1の範囲である。

【0024】反応混合物は、溶剤、水、またはその混合物を含む。適当な溶剤としては、水混和性溶剤、たとえば、アルコール、エーテル、アミド、グリコール、およびその混合物が挙げられる。ポリアニリン粒子を水性反応混合物中で調製するのが好ましい。

【0025】複合体形成されたアニリンモノマーは、開始剤または酸化剤（オキシダント（oxidant）と

も称する）の存在下で重合することができる。オキシダントは、アニリンモノマーの酸化ポテンシャルよりも高い酸化ポテンシャルを有するように選択される。適当なオキシダントとしては、これに限定されないが、パーオキシスルフェート、過ヨウ素酸塩、過塩素酸塩、クロメート、ジクロメート、過マンガン酸塩、過酸化物、およびその混合物が挙げられる。オキシダントは、パーオキシスルフェート、ジクロメート、および過酸化物から選択されるのが好ましい。より好ましいオキシダントとしては、ペルオクソ硫酸アンモニウム、ジクロム酸カリウム、過酸化水素、および過酸化ベンゾイルが挙げられる。最も好ましいオキシダントはペルオクソ硫酸アンモニウムである。さらに、好ましくは開始剤は、コアポリマー粒子の強酸基の存在下でアニリンモノマーまたはポリアニリンポリマーと塩を形成できるアニオンを生成しない。オキシダントを反応混合物に、アニリンモノマーの当量に基づいて0.8から1.5当量の量で添加することができ、好ましくはアニリンモノマーの当量に基づいて0.9から1.4当量の量で添加することができる。

【0026】ポリアニリン粒子は、-20℃~40℃の範囲の温度で調製することができる。反応時間は、アニリンモノマーの重合により発生する熱を除去するのに十分な時間にするように変えることができる。好ましくは、アニリンモノマーの重合は、酸素の不存在下で行われる。反応混合物の固形分は、1重量%から60重量%の範囲である。

【0027】重合が完了した後、ポリアニリン粒子を含む結果として得られた混合物を精製して、未反応試薬または反応副生成物を当該分野において知られている方法により除去することができる。精製は、脱イオン化または限外ろ過などの技術によりイオンを除去することも含む。一例において、ポリアニリン粒子は200μm以下、好ましくは100μm以下、より好ましくは50μm以下の導電率を有する水性分散液として提供される。さらに、ポリアニリン粒子を、液体媒体から除去し、乾燥物質として提供することができる。

【0028】ポリアニリンポリマーおよびコアポリマー粒子を含むポリアニリン粒子は、たとえば、ポリアニリンポリマーがコアポリマー粒子を完全に包み込むシェルを形成するコア-シェルモルホロジーなどの様々なモルホロジーを有する。別法として、ポリアニリンポリマーは、部分的にコアポリマー粒子を包んでいてもよい。もう一つ別の例において、コアポリマー粒子はマイクロレティキュラー化され、ポリアニリンポリマーがコアポリマー粒子の孔またはチャンネル内に含まれる。

【0029】ポリアニリン粒子は重量基準で9%から67重量%、好ましくは15%から55%、より好ましくは20%から50%のポリアニリンポリマーを含んでもよい。ポリアニリン粒子は、重量基準で33%から91

％、好ましくは45％から85％、より好ましくは50％から80％のコアポリマー粒子を含んでもよい

【0030】本発明の一態様は、ポリアニリン粒子およびバインダーを含むコーティング組成物である。本発明のコーティング組成物から形成されたコーティングは、ポリマーマトリックスがバインダーから形成された、ポリアニリン粒子を含むポリマーマトリックスを有する。コーティング組成物の重要な性質は、金属基体に耐蝕性を与えるのに有用な薄いコーティングの調製を可能にするポリアニリン粒子の平均粒子直径である。コーティングの厚さよりも大きな直径を有する粒子ではなめらかなコーティングを調製することができず、確実にポリアニリン粒子がポリマーマトリックス中に含まれ、ポリマーマトリックスの境界領域との接触を最少にするために、コーティングの厚さの半分より小さい直径を有する粒子を有するのが好ましい。厚さが25.4 μm (1.0 mil) またはそれ以下である薄いコーティングについて、平均粒子直径が10 μm 以下のポリアニリン粒子が好ましい。

【0031】バインダーは、たとえば、アクリル(コ)ポリマー、ビニルアセテートポリマー、ビニル/アクリルコポリマー、スチレン/アクリルコポリマー、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、スチレン/ブタジエンポリマーなどのポリマー、およびその混合物であってもよい。ポリマーは、溶液型ポリマー、エマルジョンポリマー、またはサスペンションポリマーなど液体媒体中において提供してもよいし、ポリマー粉末または押し出しポリマーなどの固体として提供することもできる。ポリマーは、フィルムの形成の際に架橋して、架橋コーティングが得られる反応性基を含んでもよい。別法として、コーティング組成物はバインダーの相補的反応性基と反応する架橋剤を含んでもよい。架橋剤がフィルム形成を阻害しないならば、公知架橋剤、たとえば、ポリアジリジン、ポリイソシアネート、ポリカルボジイミド、ポリエポキシド、ポリアミノプラスト、ポリアルコキシシラン、ポリオキサゾリン、ポリアミン、および多価金属化合物などを用いることができる。典型的には、ポリマーの乾燥重量に基づいて、0％から25％の架橋剤を用いることができる。架橋剤の量は、ポリマーの乾燥重量に基づいて、好ましくは0.05％から25％、より好ましくは0.1％から20％、最も好ましくは1％から10％の範囲である。

【0032】一例において、コーティング組成物は水性エマルジョンポリマーであるバインダーを含む。適当なエマルジョンポリマーとしては、スチレンブタジエンポリマー、スチレンアクリレートポリマー、(メタ)アクリレートポリマー、ポリ塩化ビニルポリマー、エチレンビニルアセテートポリマー、およびビニルアセテートポリマーが挙げられる。バインダーである水性エマルジョンポリマーは、20 nm～1 μm の範囲、好ましくは5

0 nm～300 nmの範囲、より好ましくは80 nmから180 nmの範囲の平均粒子直径を有する。水性エマルジョンポリマーは、 T_g 値として熱流対温度変化の midpoint を用いて、示差走査熱量計により測定して、-20℃～60℃の範囲のガラス転移温度(T_g)を有する。バインダーとして水性エマルジョンポリマーを含むコーティング組成物は、フィルム形成を助けるために造膜助剤も含んでもよい。任意の造膜助剤の量は、バインダー固形分の重量に基づいて1％から20％の範囲である。

【0033】バインダーは、少なくとも1種の硬化してポリマーを形成するプレポリマー材料であってもよい。プレポリマー物質は、硬化してポリマーマトリックスを形成する物質である。ポリアニリン粒子およびバインダーとして少なくとも1種のプレポリマー材料を含むコーティング組成物を基体上に施用し、その後、少なくとも1種のプレポリマー材料を重合させるかまたは架橋させて、ポリマーマトリックスを形成する。結果として得られたコーティングはポリアニリン粒子を含むポリマーマトリックスである。

【0034】一例において、プレポリマー物質は、エチレン性不飽和物質、たとえば、エチレン性不飽和モノマー、エチレン性不飽和オリゴマー、またはその混合物であってもよい。コーティングは、エチレン性不飽和物質を含むコーティング組成物を電磁線、たとえば、紫外線または可視光線、あるいは電離放射線、たとえば、ガンマ線またはX線、あるいは電子ビーム照射に暴露するか、あるいはコーティング組成物を化学開始剤と混合することにより、エチレン性不飽和物質の重合を開始することにより調製される。適当なエチレン性不飽和材料としては、モノエチレン性不飽和モノマー、たとえば、 C_{10} ～ C_{40} アルキル(メタ)アクリレート、エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル、イソボルニル(メタ)アクリレート、スチレンおよび置換スチレン、カルボン酸を含むエチレン性不飽和モノマー、塩化ビニル、塩化ビニリデンが挙げられる。

【0035】他の適当なエチレン性不飽和物質としては、多エチレン性不飽和モノマー、たとえば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシレートトリ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリットグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリットトリ(メタ)アクリレート、テトラエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート、ジエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレンジグリコールトリ(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0036】エチレン性不飽和物質としてはさらに、エ

チレン性不飽和オリゴマー、たとえば、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートおよびポリウレタンアクリレート、(メタ)アクリル化アクリルオリゴマー、フッ素化(メタ)アクリル化アクリルオリゴマー、ポリアミンアクリレート、および C_4-C_8 アルカンジオール(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0037】アクリレートは典型的には高い硬化速度を有するので、アクリレートは一般的に対応するメタクリレートよりも好ましい。バインダーとしてエチレン性不飽和物質を含むコーティング組成物は、典型的には所望のコーティング特性を得るためにエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーの混合物を含む。

【0038】紫外線または可視光線により硬化する、エチレン性不飽和物質を含むコーティング組成物は、重合を開始するため、または重合反応の速度を加速するために、光開始剤を含むのが好ましい。有用な光開始剤は、当該分野において周知であり、フリーラジカル光開始剤およびカチオン性光開始剤が挙げられる。フリーラジカル光開始剤の例としては、ベンゾフェノン、2,2-ジアルキル-2-ヒドロキシアセトフェノン、2-メチルアミノ-2-ベンジル-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、およびアシルホスフィンが挙げられる。カチオン性光開始剤の例としては、アリールジアゾニウム塩；ジアリールハロニウム塩、たとえば、ジアリールヨードニウム、ジアリールブロモニウム、およびジアリールクロロニウムと複合体金属ハライドアニオンとの塩；トリアリールスルホニウム塩；ニトロベンジルエステル；スルホン；およびトリアリールホスフェートが挙げられる。電離放射線、特に電子ビーム照射を用いたエチレン性不飽和物質を含むコーティング組成物の硬化は光開始剤を必要としないが、コーティング組成物は所望により光開始剤を含んでもよい。エチレン性不飽和物質を含むコーティング組成物は、化学開始剤、たとえば、過酸化物質またはアゾイソブチロニトリルの存在下でも硬化することができる。これらの化学開始剤は、エチレン性不飽和物質の重合を開始するラジカルを生成させる。化学開始剤は、室温で分解してラジカルを形成するが、さらに速い硬化速度を達成するために高温がしばしば用いられる。

【0039】一例において、プレポリマー材料は、アルコキシシランおよび／またはアシルオキシシラン基を有する反応性ポリマーまたはオリゴマーであってよい。反応性ポリマーまたはオリゴマーは、アルコキシシランモノマーおよび／またはアシルオキシシランモノマーと他の珪素を含まないモノマーから形成することができる。アルコキシシランおよび／またはアシルオキシシラン基を含むプレポリマー物質は、水分、および所望により触媒の存在下での縮合反応により架橋させることができる。アルコキシシランおよび／またはアシルオキシシラ

ン基を含むプレポリマー物質として適当な反応性ポリマーの例は、米国特許第4499150号および米国特許第4707515号に開示されている。

【0040】バインダーとして有用なプレポリマー物質は、二成分型硬化システムである。二成分型硬化システムは、少なくとも2つの官能基を含む第一の成分および第一成分の官能基と反応する少なくとも2つの相補的官能基を含む第二の成分を含む。第二の成分は「硬化剤」と呼ばれることが多い。ポリアニリン粒子は、第一成分中に分散させてもよい。次に、第二成分を第一成分中のポリアニリン粒子の分散液に添加し、本発明のコーティング組成物を得る。ポリアニリン粒子は、第二成分中に分散させ、続いて第一成分を第二成分中のポリアニリン粒子の分散液に添加してもよい。別法として、ポリアニリン粒子を混合物中に分散させ、コーティング組成物が施用できるのに十分なほど官能基と相補的官能基間の反応がゆっくりであるならば、ポリアニリン粒子は、第一成分と第二成分の混合物に添加することができる。適当な二成分型硬化システムとしては、たとえば、エポキシ樹脂とアミン、カルボン酸、無水物、メルカプタン、またはヒドロキシル含有硬化剤；アミノ樹脂とヒドロキシル、カルボン酸、またはアミド含有硬化剤；およびイソシアネート樹脂とヒドロキシル、カルボン酸、またはアミン含有硬化剤が挙げられる。イソシアネート樹脂は、脂肪族または芳香族イソシアネートであってもよい。ブロックイソシアネートは、イソシアネート樹脂として適している。

【0041】二成分型硬化システムを含むコーティング組成物は、官能基と相補的官能基間の架橋反応を増進する触媒を含んでもよい。

【0042】もう一つの例において、コーティング組成物は粉末コーティングである。粉末コーティングは当該分野において周知であり、Organic Coatings: Science and Technology, Vol. II, Z. W. Wicks, Jr., F. N. Jones, and S. P. Pappas, John Wiley & Sons, Inc., 1994, Chap 31において考察されている。熱硬化性粉末コーティングなどの粉末コーティングのバインダーは、第一成分、典型的には主樹脂と称するもの、および第二成分、典型的には硬化剤と称するものを含む。適当なバインダーとしては、ジシアンジアミド、変性ジシアンジアミド、または無水トリメリット酸架橋剤で架橋させることができるエポキシバインダー；トリグリシジルイソシアヌレート、テトラ(2-ヒドロキシルアルキル)ビスアミド、ブロックされた脂肪族イソシアネート、およびテトラメトキシメチルグリコールウリル硬化剤で架橋できるヒドロキシルまたはカルボン酸基を含むポリエステルバインダー；ジカルボン酸で架橋できるエポキシ基を含むアクリルバインダー；またはブロックイソシ

アネートで架橋できるヒドロキシル基を含むアクリルバインダーが挙げられる。

【0043】コーティング組成物は所望によりポリアニリン粒子をバインダーまたはコーティング組成物の他の成分中に分散させるのに有用な分散剤を含んでもよい。分散剤は、ポリアニリン粒子または他の成分粒子がコーティング組成物中で沈殿するのを最小限に抑えることができる。コーティング組成物中の分散剤の量は、ポリアニリン粒子の重量に基づいて、0～50重量%、好ましくは1重量%～10重量%、より好ましくは2重量%から8重量%の範囲である。ポリアニリン粒子を分散するために適当な分散剤は、ヒグメント親和基、二量化脂肪酸、およびポリアミンポリエステルとのアクリルブロックコポリマーの溶液を含む。

【0044】コーティング組成物は、加えて、他の成分、たとえば、乳化剤、硬化剤、造膜助剤、湿潤剤、殺生物剤、増粘剤、レオロジー改良剤、可塑剤、消泡剤、着色剤、顔料、ワックス、または酸化防止剤などを含んでもよい。

【0045】コーティングの耐蝕性試験
コーティングの耐蝕性を耐蝕性試験により評価した。コーティング組成物を冷間圧延されたスチールパネル上に施用し、コーティング組成物を乾燥させ、その後コートされたパネルを硬化させることにより、試験パネルを調製した。

【0046】パネルの下半分に「X」の印を刻みつけることにより、試験のためにコートされたスチール試験パ

評点	刻印に沿った錆の幅の平均
10	0インチ
9	0より大きく1/64まで
8	1/64より大きく1/32まで
7	1/32より大きく1/16まで
6	1/16より大きく1/8まで
5	1/8より大きく3/16まで
4	3/16より大きく1/4まで
3	1/4より大きく3/8まで
2	3/8より大きく1/2まで
1	1/2より大きく5/8まで

許容できるレベルの耐蝕性を提供したコーティングは、パネルの上半分および下半分のどちらについても9点またはそれ以上であった。

【0051】平均粒子直径は、Coulter LS130パーティクルサイザー（Beckman Coulter, Inc.）を用いた光回折技術により測定した。粒子直径の測定は、45から55の不透明度まで脱イオン水で希釈されたポリアニリン粒子を含むサンプルについて行った。

【0052】実施例1 コアポリマー粒子として架橋スルホン酸樹脂を含むポリアニリン粒子の調製
Amberjet 1500カチオン交換樹脂（Amber

jetはRohmand Haas Companyの登録商標である）の20%固形分水性スラリーを粉砕することによりコアポリマー粒子を調製した。Amberjet 1500カチオン交換樹脂は、スルホン酸基を含むポリマービーズであり、平均粒子直径0.6mm～0.7mmで供給される。3/4インチセラミックメディアを用いたVibro-Energy粉砕ミル（Sweco, Inc.）でスラリーを6時間粉砕した。コアポリマー粒子を含む分散液の平均粒子直径は約4μmであった。

【0047】試験パネルをSheen Salt Spray Cabinet（Sheen, Inc.）に入れ、5重量%の塩化ナトリウムを含む水を一定してスプレーした。試験パネルを120日間にわたりさまざまな間隔で評価した。

【0048】試験パネルの耐蝕性を評価するために、試験パネルをまずSalt Spray Cabinetから取り出し、水道水で洗浄した。試験パネルの表面を穏やかに乾燥させた。次に、試験パネルを直ちに評価し、さらに暴露するためにSalt Spray Cabinetに戻した。

【0049】耐蝕性は、試験パネルの刻印をつけていない上半分を、ふくれの量および錆の程度について評価し、試験パネルの下半分を刻印に沿った錆について評価することにより特徴づけた。試験パネルの上半分の耐蝕性を0～10の評点にしたがって評価した。10点は、ふくれまたは錆がないことを示し、一方、0点は試験パネルの上半分が完全にふくれまたは錆で覆われていることを示す。刻印から広がる錆の平均的な巾を測定することによる下記の評点にしたがって、刻印に沿って形成された錆の程度により、試験パネルの下半分の耐蝕性を評価した。

【0050】

0mm
0より大きく0.40mmまで
0.40より大きく0.79mmまで
0.79より大きく1.6mmまで
1.6より大きく3.2mmまで
3.2より大きく4.8mmまで
4.8mmより大きく6.4mmまで
6.4より大きく9.5mmまで
9.5より大きく12.7mmまで
12.7より大きく15.9mmまで

rjetはRohmand Haas Companyの登録商標である）の20%固形分水性スラリーを粉砕することによりコアポリマー粒子を調製した。Amberjet 1500カチオン交換樹脂は、スルホン酸基を含むポリマービーズであり、平均粒子直径0.6mm～0.7mmで供給される。3/4インチセラミックメディアを用いたVibro-Energy粉砕ミル（Sweco, Inc.）でスラリーを6時間粉砕した。コアポリマー粒子を含む分散液の平均粒子直径は約4μmであった。

【0053】ポリアニリン粒子を調製するために使用した反応容器は、サイドアームコンデンサー、スターラー

および熱電対を備えた1リットルの四つ口丸底ガラスフラスコであった。反応容器に、140.0gのコアポリマー粒子を19.8%水性分散液として添加した。次に、85.0gの蒸留水(D. I. 水)および0.4g Triton X-405界面活性剤(70%活性)(TritonはUnion Carbide Corp.の登録商標である)を反応容器に添加した。反応容器を窒素ガスで1時間フラッシュした。次に、12.64gのアニリンを混合しながら添加し、反応容器の内容物を室温で12時間混合した。窒素ガスを反応容器中に一定して流した。

【0054】まず、反応フラスコの内容物を3℃に冷却することにより、ポリアニリンポリマーを重合させた。38.7gの過硫酸アンモニウムを90.0gの脱イオン水中に溶解させることにより、オキシダント溶液を調製した。次に、反応容器の内容物を5℃より低く保ちながら、オキシダント溶液を一定速度で、3時間かけて反応容器に添加した。オキシダント溶液の3時間添加の開始後ほぼ40分に、5℃の発熱が起こった。オキシダント溶液を完全に添加した後、反応容器の内容物を5℃に2時間維持し、その後、室温に上昇させた。

【0055】本発明のポリアニリン粒子を含む反応容器の内容物を、ポリアニリン粒子を含む混合物の導電率が、デジタル導電率測定装置により測定して10マイクロmohより低くなるまで脱イオン化させた。脱イオン化プロセスの第一段階において、ポリアニリン粒子1グラムあたり、1グラムのAmberlite IRN77イオン交換樹脂を、ポリアニリン粒子を含む混合物に添加した。混合物を4時間攪拌した。次に、イオン交換樹脂をろ過により混合物から除去した。第二段階において、ポリアニリン粒子1グラムあたり、1グラムのAmberjet 4400イオン交換樹脂を混合物に添加した。混合物を次に4時間攪拌し、イオン交換樹脂をろ過により除去した。

【0056】ドライアイス/アセトン浴中5分間、ポリアニリン粒子を含む脱イオン化混合物を凍結させることにより、ポリアニリン粒子を単離した。凍結したら、ポリアニリン粒子を入れたフラスコを凍結乾燥装置に48時間入れ、その後、60℃の真空オープン中に48時間入れて、結果として得られた粉末を乾燥させて、本発明のポリアニリン粒子を得た。

【0057】実施例1のポリアニリン粒子は、重量基準で68.7%のコアポリマー粒子および31.3%のポリアニリンポリマーの平均的組成を有し、4μmの平均粒子直径を有していた。脱イオン化された実施例1の分散液は、pH3であり、酸でドーブされたポリアニリンのエメラルディン塩(emeraldine salt)に特徴的なエメラルドグリーン色であった。実施例1の分散液から形成されたペレットは、4点抵抗率測定技術により測定して、 $1.4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の導電

率を有していた。

【0058】実施例2 コアポリマー粒子としてマクロレティキュラースルホン酸樹脂を含有するポリアニリン粒子の調製

Amberlyst 15カチオン交換樹脂(AmberlystはRohmand Haas Co.の登録商標である)を粉砕することにより、コアポリマー粒子を調製した。Amberlyst 15カチオン交換樹脂は、固体樹脂1グラムあたり約5ミリ当量のスルホン酸基を含むマクロレティキュラーポリマービーズであり、平均粒子直径1mmで供給される。Amberlyst 15カチオン交換樹脂の15%固形分の水中懸濁液を、0.8mmジルコニアメディア(Tosoh Co. Bound Brook, N. J. から得られるYTZセラミックボール)を用いたTurbomilミル(Netzsch Co., Exton, PA)で1時間粉砕して、平均粒子直径が3μmである粒子を含む分散液を得た。次に、0.5ジルコニアメディア(Tosoh Co., Bound Brook, N. J. から得られるYTZセラミックボール)を含む水平メディアミル(Netzsch Co. Exton, PAから得られるLMZ Zetaミル)中、分散液を3時間粉砕して、コアポリマー粒子を含む分散液を得た。コアポリマー粒子は192nmの平均粒子直径を有し、16.1重量%の固形分の分散液として提供された。

【0059】サイドアームコンデンサー、スターラー、および熱電対を備えた1リットル、四つ口丸底ガラスフラスコを用いて、反応容器中でポリアニリン粒子を調製した。反応容器に、1544.0gのコアポリマー粒子分散液を添加した。次に、反応容器を窒素ガスで1時間フラッシュした。次に、1853.0gの脱イオン水を混合しながら添加し、続いて109.6gのアニリンを添加した。窒素ガスを一定して流し、2℃に冷却しながら、反応容器の内容物を2時間混合した。335.2gのAPSを720gの脱イオン水中に溶解させることにより、オキシダント溶液を調製した。

【0060】オキシダント溶液を反応容器に一定速度で3時間かけて添加することにより、ポリアニリンポリマーを重合させた。オキシダント溶液の添加開始後約35分で、5℃の発熱が観察された。オキシダント溶液が完全に添加された後、反応容器の内容物を5℃の温度に1時間維持し、その後、室温に上昇させた。

【0061】ポリアニリン粒子の分散液を含む反応容器の内容物を実施例1に記載したように分散液の導電率が170μmohになるまで脱イオン化反応に付した。まず、ポリアニリン粒子分散液を入れたフラスコをドライアイス/アセトン浴中に5分間入れることにより、ポリアニリン粒子分散液を凍結乾燥させた。凍結したら、フラスコを凍結乾燥器に48時間入れ、その後60℃の真空オープン中に48時間入れて、結果として得られた粉

末を乾燥させて、本発明のポリアニリン粒子を得た。

【0062】実施例2のポリアニリン粒子は、重量基準で、69.4%のコアポリマー粒子および30.6%のポリアニリンポリマーの平均組成を有し、0.1 μm から4 μm の範囲の多峰形粒子直径を有していた。脱イオン化された実施例2の分散液は、エメラルドグリーン色で、pH3であった。

【0063】実施例3 コアポリマー粒子としてラテックス粒子を含むポリアニリン粒子の調製
窒素雰囲気下で、370gの脱酸素化水、48.2gのTritonX-200 (Union Carbide Co. の登録商標)、348.8gのステレン、および51.2gの商業的等級のジビニルベンゼン (65.8重量%ジビニルベンゼン、残分は実質的にエチルビニルベンゼン) を激しく攪拌することによりモノマーエマルジョンを調製した。2.0gの過硫酸カリウムを100gの脱酸素化水中に溶解させることにより水性開始剤溶液を調製し、50gのモノマー溶液を開始剤溶液に添加した。混合物を攪拌して、2.5cmの渦を発生させ、窒素雰囲気下で70℃に加熱した。突然不透明度が減少することにより明らかになる重合の開始後、残りのモノマーエマルジョンを1.5時間かけて添加した。添加が完了した後、温度を1時間70℃に維持した。ポリマーエマルジョンを室温に冷却し、チーズクロスを通してろ過した。エマルジョンの固形分の測定値は、43重量%であった。

【0064】次に、食塩水凝固プロセスにより、ポリマーエマルジョンを凝固させた。まず、1400mlの25重量%水性塩化ナトリウム溶液を100℃に加熱した。塩化ナトリウム溶液を攪拌しながら、770mlのポリマーエマルジョンを溶液の温度が95℃より低くならないような速い速度で添加した。溶液温度を100℃～103℃に30分間維持し、固体凝集物を150 μm シーブ上でろ過した。凝集物を水でリンスし、110℃で一晩乾燥させた。

【0065】次の段階において、凝集したポリマーエマルジョンを軟化させて、強酸性カチオン交換物質を調製した。20gの量の乾燥凝集物を120mlの濃硫酸と混合し、窒素雰囲気下で攪拌しながら120℃まで加熱し；この温度で5時間維持した。反応混合物を冷却し、温度を95℃より高くならないようにして、できるだけ速く水を添加した。固体物質を沈殿させ、上澄みを除去した。約120mlの水を固体物質に添加し、その後、除去した。固体物質をフィルターチューブに移し、水でリンスし、ドレインした。結果として得られた分散液は、平均粒子直径が300nmであるスルホン酸エマルジョンポリマー粒子を含み、ポリマー固形分が14.1重量%であった。スルホン酸エマルジョンポリマーの酸含量は、固体ポリマー1グラムあたり4.43ミリ当量であった。

【0066】サイドアームコンデンサー、スターラー、および熱電対を備えた1リットル四つ口丸底ガラスフラスコを用いて反応容器中でポリアニリン粒子を調製した。反応容器に、220.5gのスルホン酸エマルジョンポリマーを添加して、コアポリマー粒子を得た。その後、反応溶液を窒素ガスで1時間フラッシュした。次に、13.7gのアニリンを混合しながら添加した。窒素を一定して流しながら、反応容器の内容物を12時間室温で混合した。次に、反応容器の内容物を5℃に冷却した。41.9gAPSを90g脱イオン水中に溶解させることにより、オキシダント溶液を調製した。

【0067】オキシダント溶液を反応容器に一定速度で3時間かけて添加することにより、ポリアニリンポリマーを重合させた。オキシダント溶液の添加開始後約40分で、3℃の発熱が観察された。オキシダント溶液の添加が完了した後、反応容器の内容物を室温まで上昇させ、21時間攪拌した。

【0068】本発明のポリアニリン粒子を含む反応容器の内容物を実施例1に記載したようにポリアニリン粒子を含む混合物の導電率が200マイクロmohより低くなるまで脱イオン化させた。次に、ポリアニリン粒子を含む脱イオン化された混合物を実施例1の凍結乾燥プロセスにしたがって凍結乾燥させて、本発明のポリアニリン粒子を得た。

【0069】実施例3のポリアニリン粒子は、重量基準で69.4%のコアポリマーおよび30.6%のポリアニリンポリマーの平均組成を有し、401nmの平均粒子直径を有していた。実施例3の分散液はエメラルドグリーン色であり、pH0.53であった。

【0070】比較例A 公知合成法によるパラトルエンスルホン酸でドーブされたポリアニリンの調製
パラトルエンスルホン酸 (pTSA) でドーブされたポリアニリンポリマーを、サイドアームコンデンサー、スターラー、および熱電対を備えた5リットル四つ口丸底ガラスフラスコを用いて反応容器中で調製した。まず、3343.9gの水を反応容器に添加し、その後、323.3gのpTSAを水中に溶解させることにより、反応混合物を調製した。反応容器を窒素ガスで1時間フラッシュした。溶解させたpTSAに、94.7gのアニリンを添加して、pTSAのアニリニウム塩を形成した。次に、反応混合物を3℃に冷却した。390.3gの脱イオン水中に溶解させた170.4gのAPSを含む水性過硫酸アンモニウム (APS) 溶液を調製した。反応容器の内容物の温度を5℃に維持しながら、よく攪拌しながら3時間かけてAPS溶液を反応容器に添加することにより、反応を開始させた。APS溶液の添加開始後約75分で5℃から10℃の発熱が観察された。APS溶液添加が完了した後、反応容器の内容物を5℃の温度に2時間維持した後、室温に暖めた。pTSAドーブされたポリアニリン粒子を含む結果として得られた混合物

はpH0.5であった。

【0071】Buchner漏斗を使用して、若干の真空中で、反応容器の内容物を濾紙(Whatman1フィルターペーパー)を用いてろ過した。結果として得られたフィルターケーキを16回、600mlずつの脱イオン水で洗浄して、水溶性不純物、たとえば、重硫酸アンモニウム副生成物および過剰のpTSAを除去した。結果として得られたpTSAドープされたポリアニリン粒子は、60 μ mの平均粒子直径および2.5のpHを有していた。

【0072】20gのpTSAドープされたポリアニリンを1000mlの2.8重量%アンモニア水に添加し、少なくとも12時間攪拌することにより、ポリアニリンの遊離塩基エマルディン形態のサンプルを調製した。サンプルをろ過し、乾燥させた。

【0073】pTSAドープされたポリアニリン粒子を、Vibro-Energy粉砕ミル(Sweco, Inc.)中で18時間、15重量%の水性溶液として粉砕して、平均粒子直径を4 μ mに減少させた。まず、溶液をドライアイス/アセトン浴中で凍結乾燥させ、凍結した溶液を凍結乾燥器中に48時間入れ、その後、結果として得られた凍結乾燥したケーキを60℃でさらに48時間乾燥することにより、pTSAドープされたポリアニリン粒子を溶液から回収した。結果として得られた粉砕されたpTSAドープポリアニリン粒子はエメラルドグリーン色粉末であった。

【0074】比較例AのpTSAドープされたポリアニリン粒子は、60 μ mの平均粒子直径、51.8重量%のポリアニリンポリマーおよび48.2重量%のパラトルエンスルホン酸の平均組成を有していた。

【0075】比較例B 弱酸含有ラテックス粒子上でのポリアニリン粒子の調製
ポリアニリンを弱酸含有ラテックス粒子の存在下で調製した。ボトル中、200gの脱イオン水、8.13gの28重量%固体ラウリル硫酸アンモニウム、90.0gのエチルアクリレート(EA)、90.0gのメタクリル酸(MAA)、および7.5gのアリルメタクリレート(ALMA)の混合物から、モノマーエマルジョンを調製した。次に、反応容器に、150gの脱イオン水、34.0gのモノマーエマルジョン、および1mlの脱イオン水中に溶解させた0.04gの過硫酸アンモニウムを入れた。窒素でバージしながら反応容器の内容物を80℃に加熱した。残りのモノマーエマルジョンおよび脱イオン水中0.020gの過硫酸アンモニウムを含む32gの溶液を反応フラスコ中にそれぞれ4.0g/分、0.35g/分で供給した。添加の最後に、反応容器の内容物の温度は75℃であり、その後、1mlの脱イオン水中0.10gのトープチルヒドロペルオキシドの溶液を添加した。反応をさらに55℃に冷却した。これに、0.060gのナトリウムスルホキシレートホル

ムアルデヒドの2mlの脱イオン水中溶液を添加した。反応混合物を室温に冷却し、エマルジョンを100メッシュおよび325メッシュシブを通してろ過した。弱酸含有ラテックス粒子は、乾燥ラテックス粒子1グラムあたり5.92ミリ当量のカルボン酸を含んでいた。ラテックス粒子は、118nmの平均粒子直径、および48EA/48MMA/4ALMAの組成を有していた。弱酸含有ラテックス粒子を19.8重量%固形分の水性分散液として提供した。

【0076】サイドアームコンデンサー、スターラー、および熱電対を備えた1リットル四つ口丸底ガラスフラスコを用いて、反応容器中でポリアニリンを調製した。反応容器に、73.5gの脱イオン水および147.0gの弱酸含有ラテックス粒子を含む分散液を添加した。その後、反応容器を窒素ガスで1時間フラッシュした。次に、13.7gのアニリンを混合しながら添加した。窒素ガスを一定して流しながら、反応容器の内容物を室温で12時間混合した。次に、反応容器の内容物を5℃に冷却した。41.9gのAPSを90gの脱イオン水中に溶解させることにより、オキシダント溶液を調製した。

【0077】オキシダント溶液を反応容器に一定速度で3時間かけて添加することにより、ポリアニリンを重合させた。オキシダント溶液の添加開始後約100分で7℃の発熱が観察された。オキシダント溶液の添加が完了した後、反応容器の内容物を室温まで上昇させて、21時間攪拌した。

【0078】弱酸含有ラテックス粒子の存在下で調製したポリアニリンポリマーを、実施例3に記載したようにして脱イオン化し、単離し、精製した。

【0079】比較例Bのポリアニリンは、重量基準で、65.4%のコアポリマー粒子および35.5%のポリアニリンポリマーの平均組成を有していた。比較例Bの分散液は、エメラルドグリーン色であり、pH0.74であった。容器の底部に分散液から沈殿が生じた。比較例Bのポリアニリンの平均粒子直径は12 μ mであり、したがって、弱酸含有ラテックス粒子は本発明のポリアニリン粒子の調製に適していないことがわかった。

【0080】実施例6 ポリアニリン粒子を含むコーティング組成物および比較コーティング組成物の調製
エポキシ樹脂、所望により分散剤、溶剤、およびポリアニリン粒子をスチールショットミル容器中で組み合わせることにより、本発明のポリアニリン粒子を含むコーティング組成物を調製した。成分をまず混合し、スチールショットをミル容器に添加し、ミルの体積の1/3を満たした。ミル容器を密封し、シェーカー上におき、1時間振とうして、ポリアニリン粒子をエポキシ樹脂/溶剤混合物中に分散させた。コーティング組成物の分散性をHegmanゲージを用いて評価した。6点またはそれ以上のコーティング組成物を適切に分散されたとみなし

た。次に、ポリアニリン粒子を含む分散液をスチールショットから分離し、硬化剤と混合して、ポリアニリン粒子を含むコーティング組成物を調製した。

【0081】表6.1a コーティング組成物の成分
【表1】

成 分	実 施 例 6.1	実 施 例 6.2	実 施 例 6.3	実 施 例 6.4
Araldite™ 6010 エポキシ樹脂	30.0 g	30.0 g	30.0 g	30.0 g
キシレン/ブタノール (4:1 重量/重量)	6.0	6.0	6.0	6.0
Disperbyk™ 162 分 散 剤 (42% 活性)	0.7	2.1	3.6	4.9
実 施 例 3	6.0	6.0	6.0	6.0
Capcure™ WR-6 メルカプタン硬化剤	24.0	24.0	24.0	24.0
ポリアニリン粒子に基づく 分散剤	5 重量 %	15 重量 %	25 重量 %	35 重量 %
コーティング組成物に 基づく ポリアニリンポリマー	3.1 重量 %	3.1 重量 %	3.1 重量 %	3.1 重量 %

Aralditeは、Ciba-Geigy Corporationの登録商標である。DisperbykはByk-Chemie Corporationの登録商標である。CapcureはHenkel Cor

porationの登録商標である。

【0082】表6.1b コーティング組成物の組成
【表2】

成 分	実 施 例 6.5	実 施 例 6.6	比 較 例 C
Araldite™ 6010 エポキシ樹脂	30.0 g	30.0 g	30.0 g
キシレン/ブタノール (4:1 重量/重量)	6.0	6.0	7.5
Disperbyk™ 162 分 散 剤 (42% 活性)	0.7	0.7	4.9
実 施 例 1	6.0	5.0	
比 較 例 A			6.0
Capcure™ WR-6 メルカプタン硬化剤	24.0		24.0
Hardner™ HY-265 シクロアリファティック アミン		15.0	
ポリアニリン粒子に 基づく分散剤	5 重量 %	5 重量 %	35 重量 %
コーティング組成物に 基づく ポリアニリンポリマー	3.1 重量 %	3.1 重量 %	5.2 重量 %

HardnerはCiba Geigy Corporationの登録商標である。

【0083】実施例6.1～6.6のコーティング組成物は、コーティング組成物の固体重量に基づいて10重量%のポリアニリン粒子を含み、コーティング組成物の固体重量に基づいて3.1重量%のポリアニリンポリマーに相当した。対照的に、比較例Cは、これも10重量

%のpTSA-ドーブポリアニリンポリマーを含んでいたが、5.2重量%のポリアニリンポリマーを有していた。

【0084】pTSA-ドーブポリアニリンを含む比較例Cのコーティング組成物を調製するためには、本発明のポリアニリン粒子を含む実施例6.1～6.6よりも多量の分散剤が必要であった。Hegman評点が6の

比較コーティング組成物中 p T S A - ドープポリアニリンの均一な分散液を得るために、p T S A - ドープポリアニリンの重量に基づいて 35 重量%の分散剤量が必要であることが判明した。分散剤の量が少ないと、p T S A - ドープポリアニリンを分散させるのに不十分であることが判明し、Hegman 評点が 6 より低いコーティング組成物が得られることが判明した。

【0085】ベースコート組成物およびトップコート組成物を冷間圧延されたスチールパネル上に施用することにより、コートされた金属サンプルを調製した。スチールパネルは Custom Lab Specialties (Sheridan, NY) から得た 10.2 cm × 30.5 cm (4 インチ × 12 インチ) であり、ベースコート組成物の施用前にアセトンで洗浄した。ベースコート組成物は、ポリアニリン粒子を含む本発明のコーティング組成物であった。線巻ロッドでドローダウンすることによりベースコート組成物をスチールパネル上に施用し、厚さ 51 μm (2 mil) の湿潤フィルムを形

成し、次に室温で 2 時間乾燥させた。次に、乾燥したベースコート組成物を有するパネルを 85℃で 1 時間硬化させた。トップコート組成物は、ベースコートにおいて使用したのと同じエポキシ樹脂および硬化剤から形成された透明なエポキシコーティング組成物であった。トップコート組成物を硬化したベースコート上に線巻ロッドにより施用して、51 μm (2 mil) の厚さの湿潤フィルムを形成した。トップコート配合物を 2 時間室温で乾燥させ、その後 85℃で 1 時間硬化させて、コートされた金属サンプルを得た。

【0086】コートされた金属サンプルを耐蝕性試験により評価した。実施例 6.1 ~ 6.6 および比較例 C のコーティング組成物でコートされたパネルの上半分はふくれがなく、錆が発生せず、評点 10 とされた。パネルの下半分の結果を表 6.2 に示す。

【0087】表 6.2 コートされたパネル上の刻印の評価により測定された耐蝕性

【表 3】

コーティング組成物	ポリアニリン重量 %	72 時間	240 時間	480 時間	724 時間	1012 時間	1372 時間	1756 時間	2884 時間
実施例 6.1	3.1	10	10	10	10	10	10	10	10
実施例 6.2	3.1	10	10	10	10	10	10	10	10
実施例 6.3	3.1	10	10	10	10	10	10	10	9
実施例 6.4	3.1	10	10	10	10	10	10	10	10
実施例 6.5	3.1	10	10	10	10	10	10	10	10
実施例 6.6	3.1	10	10	10	10	10	10	10	10
比較例 C	5.2	10	10	10	10	9	9	9	9

【0088】耐蝕性試験の結果から、本発明のコーティング組成物は実施例 6.1 ~ 6.6 により例示されるように、許容できるレベルの耐蝕性を有していた。さらに、本発明の組成物から調製されたコーティングは、p

T S A - ドープされたポリアニリンを含む比較例 C から調製されたコーティング組成物よりも少ない量のポリアニリンポリマーで許容できる耐蝕性を提供した。

フロントページの続き

(72)発明者 トーマス・グレン・マドル
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19031,
フラワータウン, フランクリン・アベニ
ュー・31

(72)発明者 ポール・ラルフ・バン・リーネン
アメリカ合衆国ペンシルバニア州18974,
ワーミンスター, タリー・ハウ・ドライ
ブ・190

F ターム(参考) 4J038 DJ012 MA02 NA03 PC02
4J043 PA11 QB02 RA02 RA08 SA05
UA12 XA33 YA21 ZB03 ZB05